

Japanese Patent Publication No. 31899/1978

(JP-53-31899B)

What is claimed is:

1. A polyoxymethylene flame-retardant composition, which is characterized in that it comprises, as a flame retardant, a) a diguanidine phosphate, b) a blend of a melamine to ammonium polymetaphosphate ratio of 1:2 to 1:5 (weight ratio), or c) a blend of a red phosphorus and one or not less than two members selected from a triazine compound, a phosphate or condensed phosphate thereof, a phosphate or condensed phosphate with cyanoguanidine or guanidine, and a methylol derivative thereof, relative to polyoxymethylene.

特 許 公 報

昭53-31899

⑪ Int.Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978) 9 月 5 日

C 08 L 59/02

C 08 K 5/34

C 08 K 5/49

25(1) D 11

25(1) A 262

6911-45

7438-48

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

⑭ポリオキシメチレン難燃性組成物

⑮特 願 昭 4 6 - 4 0 3 5 4

⑯出 願 昭 4 6 (1 9 7 1) 6 月 8 日

公 開 昭 4 8 - 7 0 4 4

⑰昭 4 8 (1 9 7 3) 1 月 2 9 日

⑱発 明 者 駒沢啓泰

富士市宮下 3 2 4

同 池永征夫

同所

⑲出 願 人 ポリプラスチック株式会社

大阪市東区瓦町 3 の 8

⑳代 理 人 弁理士 古谷馨

㉑特許請求の範囲

1 ポリオキシメチレンに対し、

a) リン酸ジグアニジン又はb) メラミンとポリメタリン酸アンモニウムとの1:2~1:5(重量比)の割合の配合物又はc) 赤リンとトリアジン化合物、そのリン酸又は縮合リン酸塩、シアノグアニジン、グアニジンのリン酸又は縮合リン酸塩及びそれらのメチロール化誘導体の一種又は二種以上との配合物を難燃剤として含むことを特徴とするポリオキシメチレン難燃性組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、ポリオキシメチレンを主とする難燃性成形材料に関するものであり、その目的は燃焼性の改善されたポリオキシメチレン成形材料を提供するにある。

ポリオキシメチレンは優れた物理的、化学的性質を有するため、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、従来銅、亜鉛、アルミニウム等の金属が用いられていた機能部品に広く用いられている。

しかしポリオキシメチレンは他の多くの樹脂と同様可燃性であるため、用途によつては使用が制限される。したがってその固有の優れた物性を保

持して、これを難燃性を付与することは工業的に大きな意義がある。

従来ポリオキシメチレンの燃焼性を改善する方法として、リン酸アンモニウムを添加する方法は公知である(特公昭43-22671号)。

しかしこの方法で得られた組成物は非常に吸湿性であり、又物性も著るしく低下しており、エンジニアリングプラスチックとして実用に供しうる材料とは言えない。さらに、その難燃化効果も満

足出来るものでなく、又成形物の臭気も著るしい。他の樹脂においては、その種類がエステル、アミド、ウレタン、炭化水素等非常に異つていながらもかかわらず、全てハロゲン化合物、三酸化アンチモン及びその代替物質、又はリン酸エステルによつて容易に難燃化可能であり、すでに実用的な成形材料が市販されている。それ反し最も難燃化が要求されているエンジニアリングプラスチックであるポリオキシメチレンのみが現在なお難燃化グレードが実用化可能な域に達していないという

15 事実、ポリオキシメチレンの難燃化が、いかに困難であるかを示している。

ポリオキシメチレンの難燃化が困難であることは、その構造、化学的性質から理解される。現在プラスチックの難燃化の機構は、不燃性ガスによる酸素の遮断、高温で融解する物質による表面被覆、酸、アルカリによるポリマーの炭化促進等であると理解され、又その理論に基いて難燃剤の探索が行われ成功している。しかしこの理論は他の樹脂には有効であつても、ポリオキシメチレンに対しては無効である。即ちポリオキシメチレンは酸素含有が高く(53%)燃焼のため外部から供給されねばならない酸素は他樹脂にくらべて非常に少い。

例えば完全燃焼に要する酸素はポリエチレンの29%で充分である。このことはポリオキシメチレンが低酸素濃度の空気中でも燃焼することを示しており、事実ポリオキシメチレンの酸素指数は

3

15であるのに対し、他の多くのプラスチックは18~19である。最も多用されている難燃剤であるハロゲン化合物又はハロゲン化合物と三酸化アンチモンがポリオキシメチレンに対して全く無効であることは、上の理由から理解される。

又、ポリオキシメチレンは比較的低温(300℃附近)で分解し、可燃性のホルムアルデヒドガスを発生するため、より高温にならないと熔融しない多くの無機難燃剤は表面被覆効果がなく無効であると考えられる。事実ホウ砂、メタホウ酸バリウム、メタホウ酸亜鉛、メタリン酸カリウム等、大多数の無機塩類は無効である。

ポリオキシメチレンの難燃化の最大の壁は主鎖が炭素-酸素結合よりなっていることである。難燃化に成功しているポリマーは炭素-炭素結合を主として含んでいる。

したがって難燃剤によつて空気の供給を制限し、脱水剤を作用させれば脱水又は不完全燃焼によつて炭化し、自己消火にいたる。

しかしながら、ポリオキシメチレンは炭素-炭素結合を主としないため、このような方法によつては炭化しない。このことがポリオキシメチレンが酸素含量の低い多くの合成樹脂はもちろん含量の等しい(従つて要求酸素量、発熱量等も等しい)セルロースに比較しても難燃化されにくい最大の原因と考えられる。事実、リン酸のような脱水、炭化剤を単独で作用させても表面の炭化が非常に少い。例えば特公昭43-22671の実施例にしたがつて調製した組成物は燃焼に際し生成する炭化物が非常に少い。

又ポリオキシメチレンの難燃化に際しては別の面での制約を受ける。それはポリオキシメチレンが酸及び強塩基に弱いという化学的性質に起因する。

一般の繊維、建材等の処理剤あるいは多くのプラスチックの難燃剤の選択に際しては酸-塩基性にあまり留意する必要がない。それに反し、ポリオキシメチレンにおいては中性ないしは弱アルカリ性であることを必要とする。このことは添加物の選択の幅を非常にせまくしている。

本発明者等はポリオキシメチレンの難燃化について種々検討した結果、ポリオキシメチレン固有の優れた物性を最大限に保持し、しかも難燃性の組成物を発見し、本発明にいたつたのである。

本発明に用いられる化合物の一つはリン酸ジグ

4

アニジンである。即ちリン酸ジグアニジンを80%含むポリオキシメチレンは自己消火性である。なお、本明細書における自己消火性なる語はUL Bulletin 94の方法によつてSE-1に分類されるものについて用いる。したがつてASTM-D635によつて自己消火性と分類される特公昭43-22671の組成物は、本発明においては自己消火性にはならない。

又より少ない量、例えば10%のリン酸ジグアニジンを含むポリオキシメチレンは自己消火性にはならないが、燃焼性は非常に改善されており、L-55法による熱線加熱試験では着火時間が無添加の2倍に向上している。又この組成物は非滴下性である。

リン酸ジグアニジン及びポリオキシメチレンを含む組成物はエンジニアリングプラスチックとして必要な強度を持ち、しかも吸湿性である。難燃性エンジニアリングプラスチックという見地からはこの性質は非常に重要なことであり、又特公昭43-22671のリン酸アンモニウムとの大きな差である。

他の有効な組成物は、ポリメタリン酸アンモニウム及びメラミンを難燃剤として含むものである。ポリメタリン酸アンモニウムは高分子量縮合リン酸であるため、低分子量リン酸アンモニウムと化学的に大きく異なっている。即ち水に対する溶解度が低く(特に特公昭43-19218に記載された方法にしたがつて製造したものは不溶性である)、又溶解速度がおそく高分子物質からのしみ出しも無い。これらはプラスチックの添加剤としては有利な性質である。しかし単独では難燃剤としての効果はリン酸アンモニウムと同等であり、充分実用的とはいえない。

本発明者等はこれにメラミンを添加すると難燃化効果が著るしく向上することを発見した。

難燃化効果はメラミン対ポリメタリン酸アンモニウムの比によつて変化し、その比が1:2~1:5(重量比)の間で特に有効である。

この比の範囲よりもポリメタリン酸アンモニウムが多くなるにしたがい、炭化が少くなり遂にはリン酸アンモニウム程度の効果になる。遂にメラミンを増加させると炭化物は燃焼面を覆わなくなり効果も低下する。

又ポリメタリン酸アンモニウム及びメラミンを

5

種々の割合で配合し450℃に加熱分解するとポリメタリン酸アンモニウムの多い所では低粘度の液状物(450℃において)が残るが、メラミンの増加と共に粘度が増大し、遂には固体となる。即ちメラミンに対するポリメタリン酸アンモニウムの比が2~5の所で高粘度液状物を残す。

この事実からも、メラミン-ポリメタリン酸アンモニウムの組合せが燃焼面の被覆効果に優れることが理解される。

本発明に係る今一つの難燃性組成物は単体リン(工業的には赤リン)を含むものである。この様にポリオキシメチレンの難燃性向上に単体リンが有効であることはおどろくべきことである。即ち単体リンは単独では難燃性を改善しないが、本発明に従つて他の物質と共用すると著しい効果を発揮する。そのために用いられる物質はトリアジン化合物又は加熱によりトリアジン化合物を生成する化合物である。これにはメラミン、グアナミン、ベンゾグアナミン、アメライド、アメリン、それらのアリル、アルキル、メチロール誘導体等のトリアジン化合物、及びそのリン酸、縮合リン酸塩、シアノグアニジン、グアニジンのリン酸、縮合リン酸塩、メチロール化誘導体が含まれる。

すなわち赤リン及び上記トリアジン化合物又はトリアジン生成物を難燃化剤として含むポリオキシメチレン組成物は改善された難燃性を有する。例えばリン酸グアニジン20%、赤リン5%を含むポリオキシメチレンは自己消火性であり、さらに少い量でも非滴下性となる。

本発明において用いられるポリオキシメチレンなる用語は単にポリオキシメチレンホモポリマーのみを指すものではなく、一般にポリオキシメチレンと呼ばれるオキシメチレン結合を主とする成

6

*形用物質全てを含み、更にエチレンオキシド、ジオキソラン、スチレン、スピロエステル、ブタンジオール、ホルマール、ブタンジオール、ジグリシジルエーテル、グリセリンホルマール等を一種以上含むポリオキシメチレン共重合体、及びグラフト重合体、ブロック共重合体にも適用される。

又本発明における組成物にはポリオキシメチレン及難燃剤以外に必要なに応じて他の物質を含むことが出来る。その例として各種の安定剤、溶剤、顔料、各種無機、充填剤、ポリマーブレンドがあげられる。特に物性向上のためガラス繊維を添加することは有利である。ガラスの添加法はポリオキシメチレンにガラス繊維を添加してもよいが、ポリオキシメチレンとガラスの間に強い相互作用を持たせることは特に有利である。

本発明の実施に当つて難燃化剤混合のために用いられる方法は特に制限はなく、通常のポリマーの混合、あるいはポリマーに添加物を入れる方法が用いられる。

例えば所定の割合に添加物及びペレット状、フレーク状、粉末状のポリオキシメチレンを混合し、同時に混練機、押出機等で処理してもよく、又逐次添加してもよい。更により分散をよくするため、二軸等の特殊押出機を使用すること、あるいは再押出をすることが望ましいこともある。

実施例 1

ポリオキシメチレンと添加物との総量70gを200℃に加熱したプラストグラフ(ブラベンダー製J型混合羽を有する二軸混練機)中で10分間混練した。プレス成形により作製した試験片について、UL-94法にしたがつて燃焼性を試験した。

結果を表-1に示す。

No	ポリオキシメチレン	添 加 物	量 (注6)	結 果
1	コポリマー(注1)	リン酸ジグアニジン	30	SE-2(注2)
2	"	リン酸ジグアニジン	15	難燃、非滴下、 易消火(注3)
3	"	ポリメタリン酸アンモニウム(注4) メラミン	23 7	SE-1
4	"	ポリメタリン酸アンモニウム メラミン	10 5	難燃、非滴下 易消火

7

8

№	ポリオキシメチレン	添 加 物	量 (注6)	結 果
5	コポリマー(注1)	ポリメタリン酸アンモ ニウム-メラミン焼成 物(注5)	30	SE-1
6	"	リン酸ジグアニジン 赤 リ ン	20 5	SE-1
7	"	ポリメタリン酸アンモ ニウム メ ラ ミ ン 赤 リ ン	15 5 5	SE-1
8	"	メ ラ ミ ン 赤 リ ン	25 5	SE-1
9	"	シアノグアニジン 赤 リ ン	25 5	SE-1

(注1) ポリプラスチック製ジュラコンM90

(注2) UL-94法により自己消火性且つ非滴下に分類される難燃度

(注3) UL-94法による試験片を燃焼中振ることにより消火出来るもの

(注4) 特公昭43-19218によつて調製

(注5) 上記化合物とメラミンを250℃で2hr 焼成、脱アンモニアにより一部化合

(注6) ポリオキシメチレンに対する添加物の重量%、以下同じ

実施例 2

実施例1と同様にポリオキシメチレンの種類をかえて試験した。

№	ポリオキシメチレン	添 加 物	量	結 果
1	ホモポリマー(注1)	リン酸ジグアニジン	30	SE-1
2	グラフトポリマー(注2)	リン酸ジグアニジン	30	SE-1
3	コポリマー(ガラス入)(注3)	リン酸ジグアニジン	30	SE-1
4	コポリマー(ガラス入)(注3)	リン酸ジグアニジン	30	SE-1

(注1) デュポン製デルリン500

(注2) 昭45-30353実施例6による

25 (注3) ポリプラスチック製GR-20、ガラス繊維20%

(注4) ポリプラスチック製GC-25、ガラス繊維25%(ガラスとポリオキシメチレンの間には強い相互作用がある)

30

実施例 3

ポリオキシメチレン(コポリマー)と添加物を40mmφの押出機を用いて混合押出をした。燃焼性及射出成形片の物性を次表に示す。

35 この結果は本方法によつてつくられた組成物が改善された燃焼性のみならず充分の長期物性を保持していることを示す。



	組 成	%	燃 焼 性	引張強度 (Kg/cm ²)	1ヶ月後 の強度 (Kg/cm ²)	1ヶ月後 の伸度(%)
1	ジュラコンM90	50	SE-1	472	463	9.1
	ジュラコンGR-20	25				
	リン酸ジグアニジン	20				
	赤 リ ン	5				
2	ジュラコンGC-25	70	SE-1	450	500	4.2
	リン酸ジグアニジン	30				
3	ジュラコンGC-25	85	難燃、非滴 下 着火時間 9秒	566	605	6.4
	リン酸ジグアニジン	15				
4	ジュラコンM90		可燃、滴下 着火時間 4秒	620		

㊦ 115℃熱風中1ヶ月放置後の値

実施例 4

・450℃に加熱した残分の熱時の形状を観察した。

ポリメタリン酸アンモニウムとメラミンの配合 結果を次表に示す。
比をかえ、実施例1と同様の実験を行なった。ポ20 この結果からリン酸塩単独あるいはメラミン単
リオキシメチレンとしてはジュラコンM90を用 独よりも両者が共存する方が有効であることがわ
いた。 かる。

又添加物約1gをアルミ皿に入れ電気炉中で ・

総添加量 (%)	ポリメタリン酸 アンモニウム/ メラミンの比	燃 焼 成	燃焼面の状態	450℃ 加熱残分
25	1.5	可燃、非滴 下	表面不均一に 炭化塊形成	固 体
25	2.5	SE-1	表面均一に 炭化層形成	高粘度 液状
25	5	SE-1	表面に均一に 炭化層形成	高粘度 液状
25	10	可燃、滴下	表面、部分的 に黒化	液 状